



$g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 异质结光催化材料的制备 及光解水产氢性能

闫玉梅, 钱德桂, 崔 灿

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 分别以硫脲、尿素和三聚氰胺作为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体, 采用浸渍法和退火处理将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载在 TiO_2 纳米花上制备 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 异质结光催化材料。研究不同 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体对 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 光催化材料形貌、光电化学性能及光催化分解水产氢性能的影响。结果表明: 以硫脲和尿素为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体时, TiO_2 纳米花结构被破坏, 所得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料比表面积较小, 光生载流子复合严重, 光催化活性较低; 以三聚氰胺为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体时, TiO_2 仍然保持完整的纳米花结构, 所得到的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料在保持较高的比表面积的同时具有较低的光生载流子复合速率, 因此该复合材料的光催化性能显著增强, 在模拟太阳光照射下分解水产氢速率高达 $20.75 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

关键词: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; TiO_2 ; 光催化; 异质结; 光解水

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2019)11-0755-08

Preparation of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalytic material and its hydrogen producing performance by photocatalytic water splitting

YAN Yumei, QIAN Degui, CUI Can

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Thiourea, urea and melamine were used as the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ precursors respectively to prepare $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction photocatalytic materials by loading $g\text{-C}_3\text{N}_4$ on TiO_2 nanoflowers with impregnation method and annealing method. The effects of different $g\text{-C}_3\text{N}_4$ precursors on the morphology, photo-electrochemical properties and photocatalysis-based hydrogen producing property of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ photocatalytic materials were investigated. The results showed that, when thiourea and urea were used as $g\text{-C}_3\text{N}_4$ precursors, the heterojunction of TiO_2 nanoflowers was destroyed, and the specific surface area of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composites was low. The photon-generated carrier recombination was serious, and photocatalytic activity was low. When melamine was used as the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ precursor, TiO_2 still kept complete nanoflower heterojunction. The $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite obtained had low photon-generated carrier recombination rate while maintaining high specific surface area. Thus, photocatalytic performance of the composite was enhanced significantly. Hydrogen production rate by water splitting under simulated sunlight exposure was as high as $20.75 \text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$.

Key words: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; TiO_2 ; photocatalysis; heterojunction; photocatalytic water splitting

收稿日期: 2019-03-13 网络出版日期: 2019-06-04

基金项目: 大学生创新创业训练计划项目(201710338012); 新苗人才计划项目(2017R406029)

作者简介: 闫玉梅(1989-), 女, 河南周口人, 硕士研究生, 主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者: 崔 灿, E-mail: cuican@zstu.edu.cn

0 引言

环境污染和能源短缺日益严峻,开发可再生的清洁能源成为人类生存和可持续发展的重大课题^[1]。氢气是一种热值很高的清洁能源,燃烧后的产物对环境无任何污染^[2]。因此,开发高效、低能耗的制氢方法具有较为重要意义。光催化分解水制氢通过半导体材料的光催化作用可将太阳能转化为氢能,是一种环保的、理想的制氢途径^[3-4]。半导体材料在光照的条件下,产生光生电子和空穴对,光生电子和空穴迁移到半导体的表面后,与水发生光催化氧化还原反应,从而产生氢气^[5]。目前,国内外已经报道了很多具有显著光催化制氢性能的半导体材料,如 ZnO ^[6]、 MoS_2 ^[7]、 TiO_2 ^[8] 和 CeO_2 ^[9] 等。在各种催化剂中, TiO_2 具有廉价、无毒、物理化学稳定性好等优点,已被广泛研究和商业化利用^[10-11]。但 TiO_2 较宽的带隙使其只能利用很少的太阳光,而光生载流子复合率高导致其光催化分解水产氢效率较低^[12]。为了实现 TiO_2 的高效光催化活性,研究者已经做了很多努力,例如,通过设计合理的 TiO_2 形貌结构来增大其比表面积进而增加反应活性位点,通过元素掺杂来调控其能带结构和其他窄带隙半导体复合构成异质结来提高光吸收效率、抑制光生载流子的复合等^[13-15]。

非金属半导体 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 带隙是 2.7 eV,具有可见光光催化活性较强、热化学稳定性优异、无毒且价格低廉等优点,被广泛应用于环境污染和光催化分解水制氢领域^[16]。另外,制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的方法较为简单,通过使用廉价的富含碳和氮前驱体,例如三聚氰胺、尿素、氨脒、硫脲等^[17-19],经一步热解法就可合成 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。但热解法制备出来的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 通常是块体结构,比表面积较小,光生载流子复合率较高,严重影响了其光催化活性。目前,提高 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的光催化活性的研究主要集中在两个方面:一方面是制备较小尺寸的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,增大其比表面积,缩短光生电子和空穴的扩散距离;另一方面是制备异质结复合材料,促进光生电子和空穴的分离和转移^[20-22]。例如,Liu 等^[23]通过水热处理前驱体和微波加热法合成了带孔结构的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片,这种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片具有较大的比表面积,表现出相对高的可见光光催化活性。Wei 等^[24]采用碳球辅助法合成了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 纳米片/ TiO_2 空心球异质结,用于降解多组分污染体系,表现出较好的光催化性能。但总体来看,目前研究者大多采用一种策略从单方面提高

光催化材料的光催化活性,且制备较小尺寸 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的方法复杂费时,很难控制 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 尺寸大小。

本文利用比表面积较大的 TiO_2 纳米花作为基底材料,使用不同的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,通过浸渍法和一步退火处理制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 异质结,研究 3 种 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 前驱体对 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 异质结形貌结构及光催化分解水产氢性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

无水乙醇,购自杭州高晶精细化工有限公司;异丙醇、二乙烯三胺、甲醇、氯铂酸·六水合物、三聚氰胺、尿素、硫脲,均购自阿拉丁试剂有限公司;双乙酰丙酮基二异丙氧基钛酸酯,购自 Sigma-Aldrich Company Ltd。以上均为分析纯。

1.2 TiO_2 纳米花的制备

将 25 μL 二乙烯三胺加到 31.5 mL 异丙醇中,搅拌 10 min 后,向其中加入 1.1 mL 双乙酰丙酮基二异丙氧基钛酸酯,继续搅拌 10 min。然后,将混合溶液转移到 50.0 mL 反应釜中,在 200 $^\circ\text{C}$ 下热处理 24.0 h。待反应釜冷却至室温,得到的黄色沉淀物用去离子水和无水乙醇分别洗涤三次,置于 60 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中,干燥 24.0 h,得到 TiO_2 纳米花,标记为 $\text{TiO}_2\text{-NF}$ 。

1.3 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料的制备

首先,将 600 mg 的三聚氰胺超声分散于 30.0 mL 去离子水中,在 80 $^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌溶解。其次,将 200 mg TiO_2 纳米花均匀分散于三聚氰胺溶液中,冷却结晶。最后,将干燥后的样品放在马弗炉中以 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 550 $^\circ\text{C}$ 后保温 2.0 h,得到淡黄色的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 粉末,标记为 M-CT。

以同样的方法,分别用硫脲和尿素替换三聚氰胺,得到的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料分别标记为 T-CT、U-CT。

1.4 负载 1 wt% Pt 的 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 复合材料制备

首先,称量 100 mg 光催化材料加入到石英玻璃反应器中,依次加入 70.0 mL 去离子水、30.0 mL 甲醇和 0.6 mL 的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液 (10 mg/mL),超声均匀后与真空系统连接起来,抽真空。然后,在持续搅拌状态下,用 300 W 氙灯光照 1 h,溶液由淡黄色变成淡灰色。最后,将反应后的溶液进行离心、洗涤、干燥,得到负载 1 wt% Pt 的样品。

1.5 测试与表征

采用 D8 Discover 型 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker 公司) 对样品的晶相结构进行测定; 用 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi 公司) 和 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM, Hitachi 公司) 对样品形貌和尺寸进行观测; 用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet 5700) 对样品官能团结构进行分析; 用比表面积及孔体积测量仪 (BET, F-Sorb 3400) 对样品比表面积和孔隙进行分析; 用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, Thermo Fisher Scientific 公司) 对样品进行表面化学分析; 用 F-7000 型荧光分光光度计 (PL, Hitachi 公司) 对样品载流子复合程度进行分析; 用 U-3900 型紫外可见分光光度计 (UV-Vis, Hitachi 公司) 对样品光

吸收性能进行表征; 光催化分解水产氢测试时: 将 50 mg 负载 1 wt% Pt 的样品超声分散在盛有 100.0 mL 含 30% 三乙醇胺水溶液的石英玻璃反应器中, 然后与真空系统连接, 抽真空后, 用 300 W 的氙灯 (北京泊菲莱科技有限公司) 作为光源, 高纯氩气为载气, 通过气相色谱仪 (天美 GC7900) 检测生成氢气的量。

2 结果与讨论

2.1 光催化材料的形貌结构表征

图 1 为 TiO_2 -NF 的 SEM 图及对应的局部放大 SEM 图。从图 1 中可以看出, TiO_2 纳米花大小均匀, 尺寸在 500 nm 左右, 从其放大的 SEM 图中可以更清晰地看出 TiO_2 纳米花由超薄的纳米片组装成。

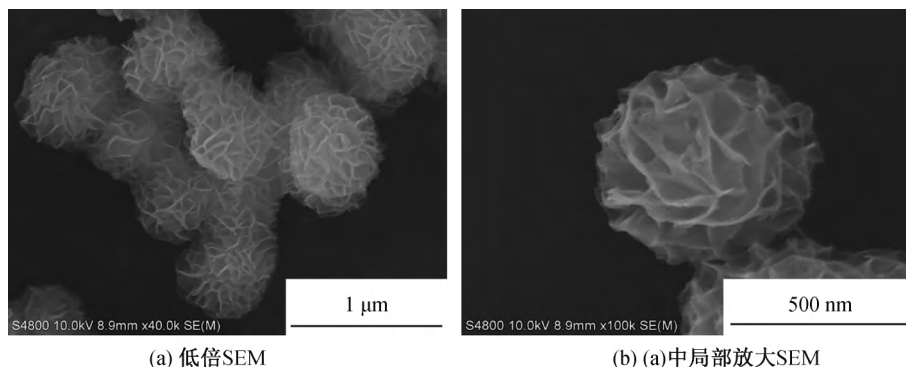


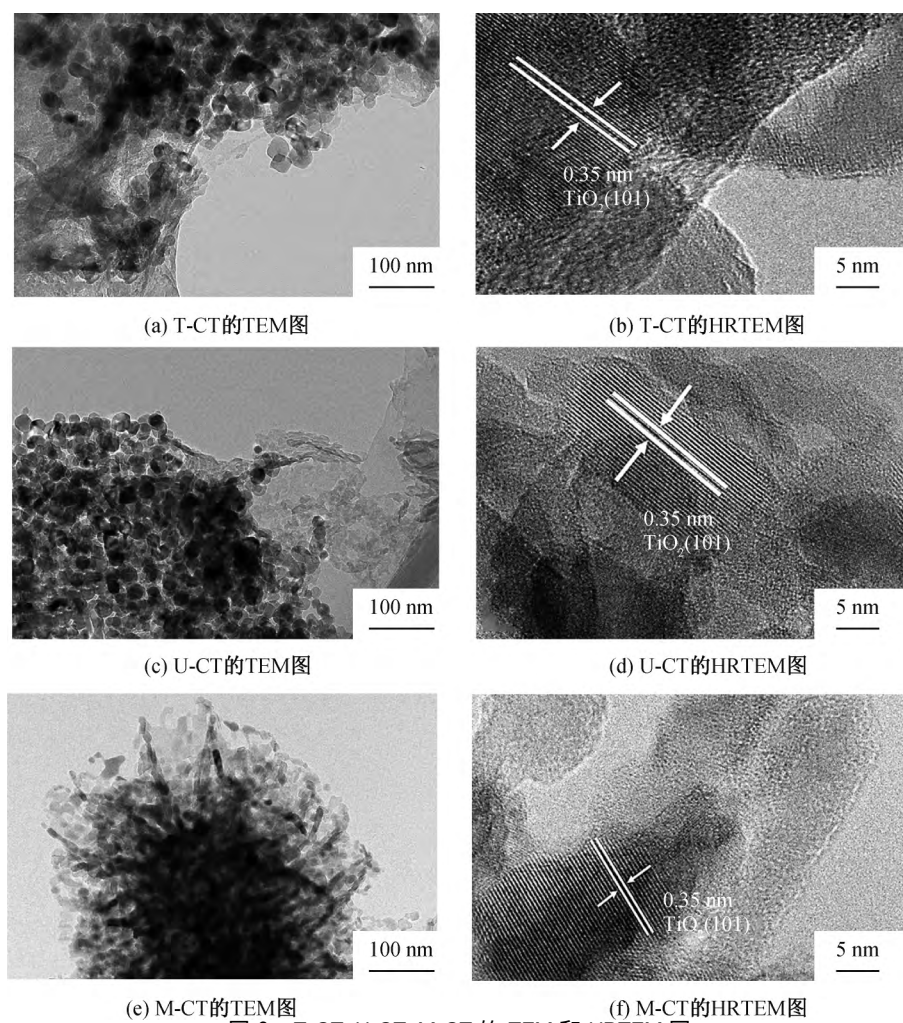
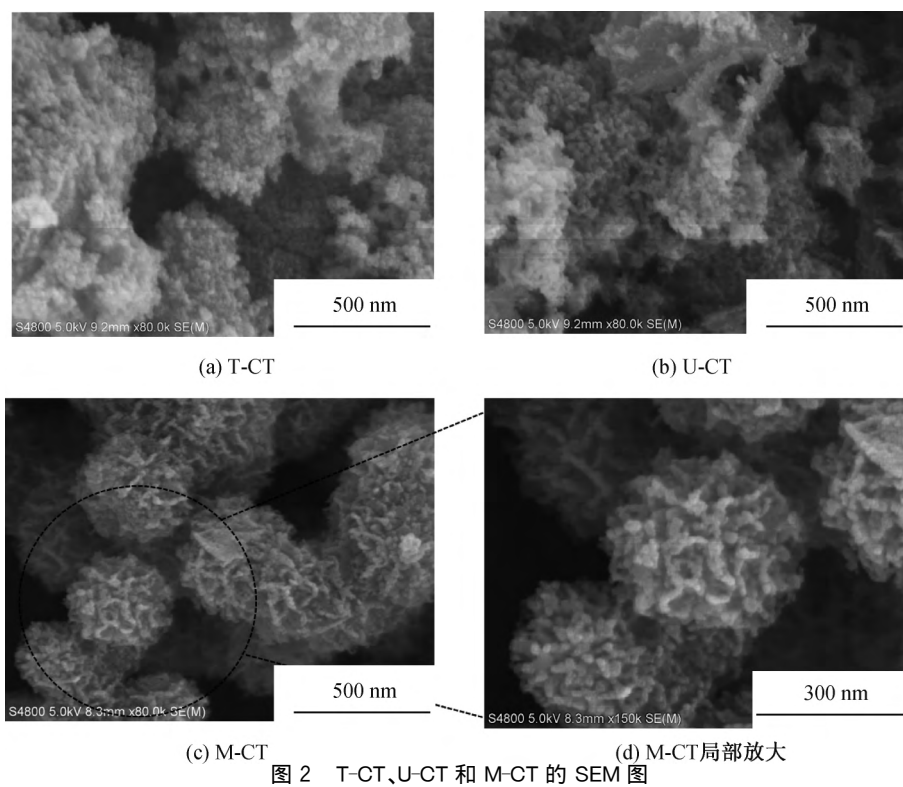
图 1 TiO_2 -NF 的 SEM 图

图 2 是分别以硫脲、尿素和三聚氰胺为 $g-C_3N_4$ 前驱体时制备的复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 SEM 图。从图 2(a) 中可以看出, 大部分 TiO_2 -NF 在制备过程中都变成了纳米颗粒分布在 $g-C_3N_4$ 纳米片的表面, 部分堆积成块, 表明用硫脲作为 $g-C_3N_4$ 前驱体与 TiO_2 -NF 复合时, TiO_2 -NF 花状结构被破坏, 变成纳米颗粒。从图 2(b) 中可以看出, TiO_2 全部变成颗粒与 $g-C_3N_4$ 纳米片紧密接触, TiO_2 -NF 花状结构全部被破坏。从图 2(c) 中可以看出, TiO_2 -NF 仍然是花状结构, 尺寸均匀, 并且表面褶皱的 TiO_2 纳米片上分布着 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒及 $g-C_3N_4$ 纳米薄片, 从 M-CT 局部放大图 2(d) 中更清晰地观察到 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒及 $g-C_3N_4$ 纳米薄片均匀地分布在 TiO_2 上, 表明用三聚氰胺作为 $g-C_3N_4$ 前驱体时能够形成完美的 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒/ TiO_2 纳米花异质结。

图 3 是复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 TEM 图及高分辨 TEM 图。从图 3(a) 可以看出, 当硫脲作为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, 制备的 T-CT 中 $g-C_3N_4$ 成纳米片状, TiO_2 成颗粒状分布在 $g-C_3N_4$ 纳米片

的表面。图 3(b) 显示, 在 T-CT 中 TiO_2 纳米颗粒与 $g-C_3N_4$ 紧密接触, 0.35 nm 的晶格条纹对应与锐钛矿结构 TiO_2 的 (101) 晶面。同样, 从图 3(c) 和 (d) 中可以观察到, 当尿素作为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, 在制备的 T-CT 中, 颗粒状锐钛矿结构 TiO_2 与 $g-C_3N_4$ 纳米薄片堆积在一起。从图 3(e) 中观察到, 当三聚氰胺为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, TiO_2 仍然是花状结构, 但是褶皱的 TiO_2 纳米片向颗粒状转变, $g-C_3N_4$ 成纳米颗粒状在 TiO_2 纳米花的空隙中均匀分布, 图 3(f) 的高分辨 TEM 进一步表明 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒与锐钛矿相 TiO_2 纳米花紧密接触。

图 4 是 $g-C_3N_4$ 、 TiO_2 和复合材料的 XRD 图谱。所有样品衍射峰都很清晰, 说明样品都具有良好的结晶性。对于纯 $g-C_3N_4$, 在衍射角 2θ 为 13.1° 和 27.5° 处存在两个特征峰, 分别对应三嗪环结构单元面内堆积形成的 (100) 晶面和芳香烃环层间堆积形成的 (002) 晶面。对于纯 TiO_2 , 在 25.3° 、 37.0° 、 37.8° 、 38.6° 、 48.1° 、 54.1° 、 54.9° 、 62.7° 、 68.9° 、 70.3° 和 75.1° 处的衍射峰分别对应锐钛矿相 TiO_2 的 (101)、(103)、(004)、(112)、(200)、(105)、



(211)、(204)、(116)、(220)和(215)晶面。在复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 中,与 TiO_2 对应的衍射峰清晰可见,与 $g-C_3N_4$ 对应的衍射峰则不明显,这是因为 $g-C_3N_4$ 在复合材料中含量较少。

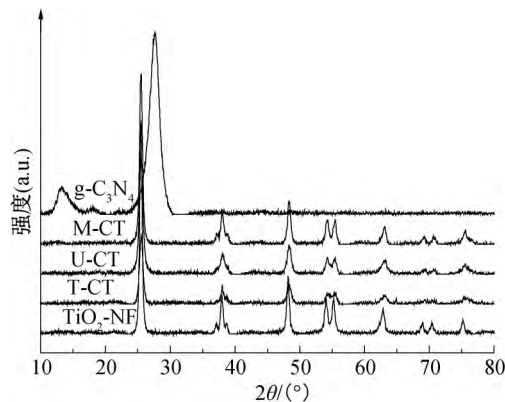


图4 光催化材料的XRD图

图5是光催化材料($g-C_3N_4$ 、 TiO_2 -NF、T-CT、U-CT、M-CT)的傅里叶红外(FTIR)谱图。对于 TiO_2 -NF 样品,在 $500 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰是 $Ti-O-Ti$ 键和 $Ti-O$ 键的伸缩振动峰,在 3500 cm^{-1} 和 1650 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别归于表面吸附的水和羟基的伸缩振动峰。对于 $g-C_3N_4$,在 $1243 \sim 1640\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰归于 $C-N$ 和 $C=N$ 杂环的伸缩振动峰,在 808 cm^{-1} 处的吸收峰归于三嗪环的弯曲振动峰,在 3200 cm^{-1} 附近的宽峰归属于 $N-H$ 和 $O-H$ 的伸缩振动峰。在复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 中 TiO_2 NF 和 $g-C_3N_4$ 的所有特征振动峰都能清晰的观察到,并且 $g-C_3N_4$ 的特征振动峰强度变弱,说明复合材料中 TiO_2 NF 和 $g-C_3N_4$ 同时存在并且 $g-C_3N_4$ 的含量较少。

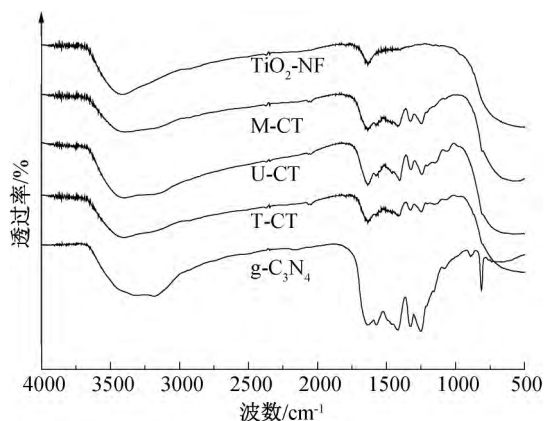
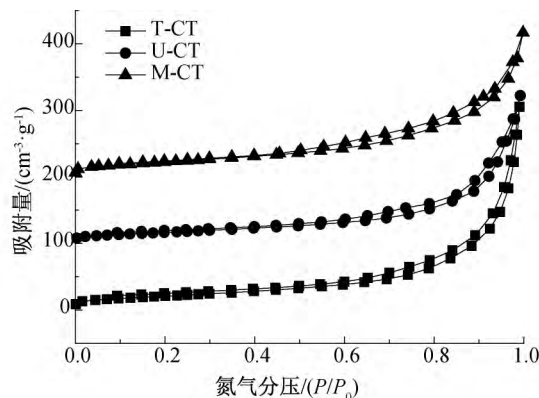


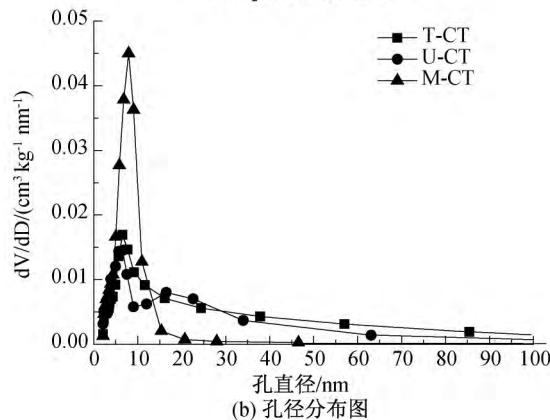
图5 光催化材料的FTIR图

图6(a)为复合材料 T-CT、U-CT、M-CT 的 N_2 吸附-脱附曲线。从图6(a)中可以看出,T-CT、U-CT和 M-CT 都为IV型吸附等温线,说明存在微孔结构。经 BET 模型计算发现,M-CT 的比表面积最大为

$97\text{ m}^2/\text{g}$,T-CT 的比表面积最小为 $62\text{ m}^2/\text{g}$,U-CT 的比表面积为 $76\text{ m}^2/\text{g}$ 。图6(b)为复合材料 T-CT、U-CT、M-CT 的孔径分布图。由图6(b)可知,M-CT 的孔径分布比较均匀,主要分布在 7.90 nm 左右。而 T-CT、U-CT 的孔径分布均在 $5.00 \sim 25.00\text{ nm}$ 之间。



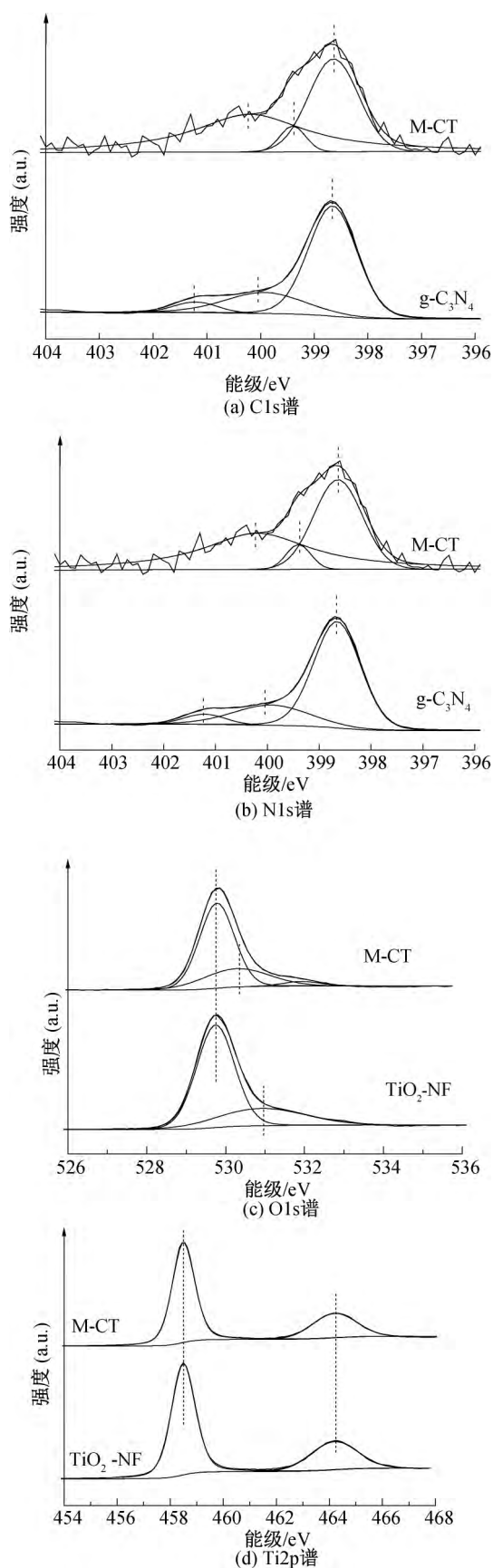
(a) N_2 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布图

图6 T-CT、U-CT、M-CT 的 N_2 吸附-脱附曲线及孔径分布图

图7是 $g-C_3N_4$ 、 TiO_2 -NF 和 M-CT 的高分辨 XPS 谱图,从图7(a)高分辨 $C1s$ 谱可以看出, $g-C_3N_4$ 的 $C1s$ 谱上出现三个峰,位于 284.6 eV 处的峰是外来碳对应的结合能,位于 285.5 eV 处的峰对应 $C-NH-$ 的结合能,位于 288.2 eV 处的峰对应 sp^2 杂化的碳的结合能。与 $g-C_3N_4$ 相比,复合材料 M-CT 的 $C-NH-$ 的结合能和 sp^2 杂化的碳的结合能均向高结合能处移动,表明在复合材料中, $g-C_3N_4$ 与 TiO_2 发生了强烈的相互作用^[25]。进一步观察发现,M-CT 在结合能为 285.9 eV 和 288.4 eV 的两处峰强度比 $g-C_3N_4$ 的弱,是由于在复合材料中 $g-C_3N_4$ 的含量较少。从图7(b)高分辨 $N1s$ 谱中可以看出, $g-C_3N_4$ 的 $N1s$ 谱中在 398.7 eV , 400.0 eV 和 401.2 eV 有三个峰,分别对应 $C=N-C$ 基团中的 N 原子, $N-(C)_3$ 中 N 原子和 $C-NH$ 中 N 原子。与 $g-C_3N_4$ 相比,M-CT 中三个峰均

图7 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TiO}_2\text{-NF}$ 和 M-CT 的高分辨 XPS 谱

向低结合能处有轻微的移动,表明 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与 TiO_2 的相互作用引起氮原子和碳原子中的电子云密度发生了变化^[26]。图 7(c) 是 TiO_2 和 M-CT 的高分辨 O1s 谱,在 TiO_2 的 O1s 图谱中,在 529.8 eV 处的峰归属于 Ti—O 键,530.4 eV 处的峰归属于表面—OH 基。然而,在 M-CT 中,Ti—O 键的峰向低结合能移动 0.4 eV。图 7(d) 是 TiO_2 和 M-CT 的高分辨 Ti 2p 谱,在两种材料中均出现两个峰,在结合能为 458.5 eV 和 464.3 eV 的峰分别对应 TiO_2 的 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2}。高分辨 XPS 的 C1s 谱、N1s 谱及 Ti2p 谱中都没有检测到 Ti—C(N) 的特征峰,表明 C 和 N 元素没有进入 TiO_2 的晶格中, TiO_2 的晶格结构没有被改变,这个结果与 XRD 图和 HRTEM 图一致。

2.2 光催化材料的光学性能研究

为了探究复合材料 T-CT、U-CT 和 M-CT 的光吸收性能,对其进行了 UV-Vis 测试,测试结果如图 8 所示。T-CT、U-CT 和 M-CT 在可见光范围内均有吸收,但是,当三聚氰胺为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体时,可见光吸收能力较弱,当硫脲为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体时,可见光吸收能力最强。另外,使用不同的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体制备的 CT 复合材料颜色不同(T-CT 为深黄色,U-CT 为黄色,M-CT 为浅黄色),对应的光吸收强度也不同。

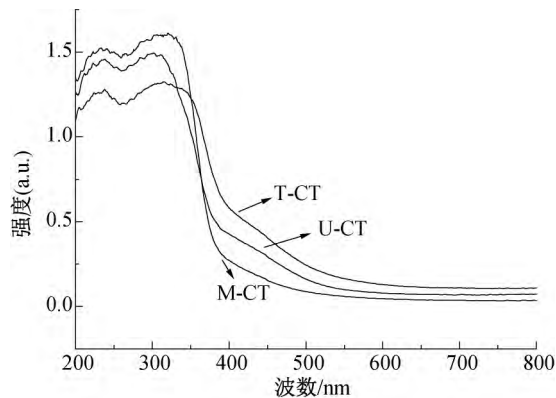


图8 T-CT、U-CT 和 M-CT 的 UV-vis 图

2.3 光催化产氢活性分析

光催化材料的产氢性能如图 9 所示。纯 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 光催化活性较低,平均产氢速率为 2.35 mmol/(g·h)。复合材料 T-CT、U-CT 的光催化产氢活性均低于纯 TiO_2 纳米花的产氢活性,主要是因为硫脲或尿素为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 前驱体,与 TiO_2 纳米花复合过程中, TiO_2 纳米花状结构被破坏,变成 TiO_2 小颗粒团聚在一起,比表面积减小,光生载流子复合严重。M-CT 表现出最高的光催化分解水产氢活性,光照 3.0 h 产生氢气的量为 62.25 mmol,平均产氢速率高达

20.75 mmol/(g·h), 是因为三聚氰胺为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, TiO_2 与 $g-C_3N_4$ 复合后仍然是纳米花状结构, 比表面积较大, 并且 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒均匀地分布在 TiO_2 纳米花中, 与 TiO_2 接触紧密, 有利于光生载流子的分离和转移, 所以 M-CT 光催化活性显著提高。

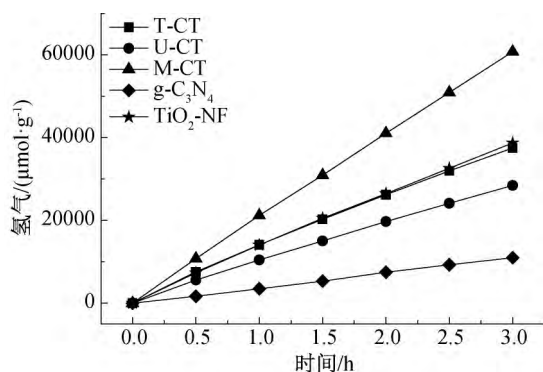


图9 光催化材料的光催化分解水产氢曲线

2.4 光催化机理分析

从实验结果发现, 当三聚氰胺为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, 制备的 $g-C_3N_4/TiO_2$ 异质结光催化分解水产氢活性远远高于其他复合材料及纯 $g-C_3N_4$ 和 TiO_2 纳米花的光催化活性。一般来说, 光生电子和光生空穴的复合率严重影响着其光催化活性。本文用 PL 光谱来表征光生电子和空穴的复合情况, 结果如图 10 所示。 $TiO_2/g-C_3N_4$ 异质结是典型的 II 型半导体异质结, 在模拟太阳光照射下, $g-C_3N_4$ 导带上的光生电子迅速转移到 TiO_2 导带上, 被 TiO_2 表面上的 Pt 捕获, 与 H_2O 发生还原反应产生氢气, 而 TiO_2 价带上的光生空穴迅速转移到 $g-C_3N_4$ 纳米颗粒的价带上与牺牲剂发生氧化反应。从图 10 可以看出, 相比于 U-CT 和 T-CT, M-CT 的荧光激发峰出现明显的淬灭, 表明在 M-CT 异质结中光生电子和空穴迅速分离转移, 复合减少, 因此能参与光解水的有效载流子数目显著增加, 光催化性能增强。

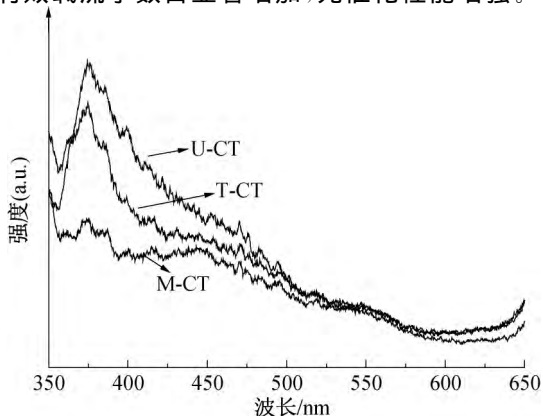


图10 T-CT、U-CT和M-CT的PL图

3 结论

以 TiO_2 纳米花为基底材料, 使用不同的 $g-C_3N_4$ 前驱体采用浸渍法和一步退火处理制备了 $g-C_3N_4/TiO_2$ 异质结复合材料, 并探究不同 $g-C_3N_4$ 前驱体对 $g-C_3N_4/TiO_2$ 异质结形貌结构和光催化分解水产氢活性的影响。结果发现, 用尿素和硫脲为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, 得到的 $g-C_3N_4$ 均为纳米片, TiO_2 纳米花结构都被破坏, 变成了 TiO_2 纳米颗粒, 与 $g-C_3N_4$ 纳米片团聚一起, 比表面积较小, 光生载流子复合严重, 光催化分解水产氢活性降低。而用三聚氰胺作为 $g-C_3N_4$ 前驱体时, TiO_2 纳米花仍然是花状结构, 促使 $g-C_3N_4$ 成纳米颗粒状均匀且紧密地与 TiO_2 纳米花接触。这种多孔的花状结构具有较大比表面积, 较高的光生载流子分离和转移效率, 光催化分解水产氢速率高达 20.75 mmol/(g·h)。

参考文献:

- [1] Low J X, Yu J G, Jaroniec M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [2] Yuan Y J, Chen D, Yu Z T, et al. Cadmium sulfide-based nanomaterials for photocatalytic hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(25): 11606-11630.
- [3] Fu J W, Yu J G, Jiang C J, et al. $g-C_3N_4$ based heterostructured photocatalysts [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(3): 1701503.
- [4] Yu Y, Yan W, Wang X F, et al. Surface engineering for extremely enhanced charge separation and photocatalytic hydrogen evolution on $g-C_3N_4$ [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(9): 1705060.
- [5] Kumar S, Karthikeyan S, Lee A. $g-C_3N_4$ -Based nanomaterials for visible light-driven photocatalysis[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 27-74.
- [6] Nie N, Zhang L Y, Fu J W, et al. Self-assembled hierarchical direct Z-scheme $g-C_3N_4/ZnO$ microspheres with enhanced photocatalytic CO_2 reduction performance [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 12-22.
- [7] Xu H, Yi J J, She X J, et al. 2D heterostructure comprised of metallic 1T-MoS₂/Monolayer O- $g-C_3N_4$ towards efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 379-385.
- [8] Pan J Q, Dong Z J, Wang B B, et al. The enhancement of photocatalytic hydrogen production via Ti^{3+} self-

- doping black $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hollow core-shell nano-heterojunction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 92-99.
- [9] Zou W X, Deng B, Hu X X, et al. Crystal-plane-dependent metal oxide-support interaction in $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 111-118.
- [10] 李亚男, 钟运锦, 蒋丽源, 等. 离心纺丝制备 TiO_2/PVDF 微纳米复合纤维及其染料降解性能[J]. *浙江理工大学学报*, 2018, 39(6): 680-685.
- [11] Wang X, Jiang S B, Huo X J, et al. Facile preparation of a TiO_2 quantum dot/graphitic carbon nitride heterojunction with highly efficient photocatalytic activity[J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(20): 205702.
- [12] Jiang X H, Xing Q J, Luo X B, et al. Simultaneous photoreduction of Uranium (VI) and photooxidation of Arsenic (III) in aqueous solution over $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterostructured catalysts under simulated sunlight irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 228: 29-38.
- [13] 闫爱丽, 王晟, 俞焯, 等. 碳化纳米纤维负载 TiO_2 的制备及其光催化性能研究[J]. *浙江理工大学学报*, 2017, 37(1): 8-13.
- [14] Tan Y G, Shu Z, Zhou J, et al. One-step synthesis of nanostructured $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ composite for highly enhanced visible-light photocatalytic H_2 evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 230: 260-268.
- [15] Seadira T W P, Sadanandam G, Ntho T, et al. Preparation and characterization of metals supported on nanostructured TiO_2 hollow spheres for production of hydrogen via photocatalytic reforming of glycerol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 133-145.
- [16] Zhu B C, Zhang L Y, Cheng B, et al. First-principle calculation study of tri-s-triazine-based $\text{g-C}_3\text{N}_4$: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 983-999.
- [17] Zheng Y, Yu Z H, Ou H H, et al. Black phosphorus and polymeric carbon nitride heterostructure for photoinduced molecular oxygen activation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(10): 1705407.
- [18] Zhang D, Guo Y L, Zhao Z H. Porous defect-modified graphitic carbon nitride via a facile one-step approach with significantly enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 1-9.
- [19] Ran J R, Guo W W, Wang H L, et al. Metal-free 2D/2D phosphorene/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ van der Waals heterojunction for highly enhanced visible-light photocatalytic H_2 production[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(25): 1800128.
- [20] Bafaqeer A, Tahir M, Amin N A S. Well-designed $\text{ZnV}_2\text{O}_6/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 2D/2D nanosheets heterojunction with faster charges separation via p-CN as mediator towards enhanced photocatalytic reduction of CO_2 to fuels[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 312-326.
- [21] Bian H, Ji Y J, Yan J Q, et al. In situ synthesis of few-layered $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with vertically aligned MoS_2 loading for boosting solar-to-hydrogen generation[J]. *Small*, 2018, 14(3): 1703003.
- [22] Lin B, Li H, An H, et al. Preparation of 2D/2D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet @ ZnIn_2S_4 nanoleaf heterojunctions with well-designed high-speed charge transfer nanochannels towards high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 542-552.
- [23] Liu Q, Wang X L, Yang Q, et al. A novel route combined precursor-hydrothermal pretreatment with microwave heating for preparing holey $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets with high crystalline quality and extended visible light absorption [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 22-29.
- [24] Wei K, Li K X, Yan L S, et al. One-step fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheets/ TiO_2 hollow microspheres heterojunctions with atomic level hybridization and their application in the multi-component synergistic photocatalytic systems [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 222: 88-98.
- [25] Xu Z L, Zhuang C S, Zou Z J, et al. Enhanced photocatalytic activity by the construction of a $\text{TiO}_2/\text{carbon nitride}$ nanosheets heterostructure with high surface area via direct interfacial assembly[J]. *Nano Research*, 2017, 10(7): 2193-2209.
- [26] Yan J Q, Wu H, Chen H, et al. Fabrication of $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ heterostructure for enhanced photocatalytic Z-scheme overall water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 191: 130-137.

(责任编辑:刘国金)